

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 昭61-28557

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)2月8日

C 09 B 47/00

8018-4H

C 09 C 1/00

7102-4J

G 03 G 5/06

3 0 2

7124-2H ※審査請求 未請求 発明の数 1 (全23頁)

⑮ 発明の名称 パナジルーフトロシアニンの製造方法

⑯ 特 願 昭60-133907

⑰ 出 願 昭60(1985)6月19日

優先権主張 ⑱ 1984年6月26日 ⑲ 米国(US) ⑳ 624652

⑳ 発 明 者 ジョフレイ アリソン アメリカ合衆国ニューヨーク州ロチェスター、ティタス  
ページ アベニュー 2621

㉑ 発 明 者 エメリイ グスタブス アメリカ合衆国ニューヨーク州ロチェスター、トリントン  
トコリ ドライブ 92

㉒ 発 明 者 ロバート トーマス アメリカ合衆国ニューヨーク州ロチェスター、トレイドワ  
コスグローブ インド ドライブ 12

㉓ 出 願 人 ゼロックス コーポレ アメリカ合衆国ニューヨーク州ロチェスター、ゼロックス  
ーション スクエア (番地なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

パナジルーフトロシアニンの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 五酸化バナジウムとフタロニトリルおよび少なくとも180℃の沸点を有するアルコールとを、少なくとも発熱温度において反応させ、得られた反応混合物を濾過して反応生成物顔料ケーキ(oake)を生成させ、この反応生成物顔料ケーキを双性中性溶剤で少なくとも一回洗滌して処理された顔料ケーキを生成させ、この処理された顔料ケーキを乾燥し、該処理された顔料ケーキを攪拌しながら水で希釈した強酸で浸出し、得られた混合物を濾過して浸出された顔料ケーキを生成し、この浸出された顔料ケーキを水で希釈した強酸で少なくとも一回洗滌して洗滌された浸出顔料ケーキを生成させ、該浸出顔料ケーキを水を含む溶剤で少なくとも一回洗滌して水洗された浸出顔料ケーキを生成させ、この水洗された浸出顔料ケーキを水で希釈された強塩基と結合して強塩基スラリー

ーを生成し、この強塩基スラリーを攪拌しながら加熱し、得られた混合物を濾過して強塩基で処理された顔料ケーキを生成し、この強塩基で処理された顔料ケーキを双性中性溶剤と結合して溶剤スラリーを生成し、この溶剤スラリーを攪拌しながら加熱し、該溶剤スラリーを濾過して溶剤で処理された顔料ケーキを得、この溶剤で処理された水を含む溶剤と結合して水性スラリーを生成し、この水性スラリーを攪拌しながら加熱し、該水性スラリーを濾過して洗滌された顔料ケーキを得、この洗滌された顔料ケーキを乾燥し、この洗滌された顔料ケーキを攪拌しながら冷却された濃強酸に増加的に溶解してパナジルーフトロシアニンの冷却された濃強酸溶液を生成し、この溶液を攪拌しながら冷却水と混合して沈殿したパナジルーフトロシアニン粒子を含む混合物を生成し、この得られた混合物を濾過して沈殿したパナジルーフトロシアニン粒子のケーキを得、この沈殿パナジルーフトロシアニン粒子ケーキを水を含む溶剤と混合してパナジルーフトロシアニン粒子と水のスラリー

ーを生成し、このバナジル-フタロシアニン粒子と水のスラリーを加熱し、得られた混合物を濾過してバナジル-フタロシアニン粒子のケーキを得、この沈殿したバナジル-フタロシアニン粒子のケーキを水を含む溶剤と混合してバナジル-フタロシアニン粒子と水のスラリーを生成し、このバナジル-フタロシアニン粒子と水のスラリーを加熱し、得られた混合物を濾過してバナジル-フタロシアニン粒子のケーキを得、このバナジル-フタロシアニン粒子のケーキを水と混合して水のスラリーを生成し、この水のスラリーを濾過してバナジル-フタロシアニンの精製された顔料ケーキを生成し、次いでこのバナジル-フタロシアニンの精製された顔料ケーキを乾燥させることから成る、バナジル-フタロシアニンの製造方法。

(2) バナジル-フタロシアニンの前記冷却された濃強酸を、約15℃以下の温度に維持することを包含する、特許請求の範囲第1項記載のバナジル-フタロシアニンの製造方法。

(3) バナジル-フタロシアニンの冷却された前記

溶液を、約5℃～約10℃の温度に維持することを包含する、特許請求の範囲第2項記載のバナジル-フタロシアニンの製造方法。

(4) 前記洗滌された顔料ケーキと結合した前記冷却された強酸が、少なくとも95%（重量）の濃度を有する硫酸である、特許請求の範囲第1項記載のバナジル-フタロシアニンの製造方法。

(5) フタロニトリル：五酸化バナジウムのモル比が、約10：1および約14：1の間にあることを包含する、特許請求の範囲第1項記載のバナジル-フタロシアニンの製造方法。

(6) 前記アルコールが少なくとも2個のヒドロキシル基を有する、特許請求の範囲第1項記載のバナジル-フタロシアニンの製造方法。

(7) 少なくとも2個のヒドロキシル基を有するアルコールがエチレングリコールである、特許請求の範囲第6項記載のバナジル-フタロシアニンの製造方法。

(8) 前記アルコール：前記五酸化バナジウムの重量割合が、約3：1および約30：1の間にある、

特許請求の範囲第1項記載のバナジル-フタロシアニンの製造方法。

(9) 前記反応生成物顔料の前記洗滌のための前記双性中性溶媒を、少なくとも80℃の温度に維持する、特許請求の範囲第1項記載のバナジル-フタロシアニンの製造方法。

(10) 前記強塩基で処理された顔料ケーキを双性中性溶媒と結合して前記溶媒スラリーを生成し、この溶媒スラリーを攪拌しながら加熱し、該溶媒スラリーを濾過する前記工程を少なくとも1回繰返すことを包含する、特許請求の範囲第1項記載のバナジル-フタロシアニンの製造方法。

(11) バナジル-フタロシアニン粒子の前記ケーキを水と結合する前に、バナジル-フタロシアニンの前記ケーキを水および弱塩基と結合して弱塩基スラリーを生成させ、この弱塩基スラリーを攪拌しながら加熱し、この弱塩基スラリーを濾過して、バナジル-フタロシアニンの弱塩基で処理された顔料ケーキを少なくとも1回得ることを包含する、特許請求の範囲第1項記載のバナジル-フタロシア

ニンの製造方法。

(12) 前記弱塩基が水酸化アンモニウムである、特許請求の範囲第11項記載のバナジル-フタロシアニンの製造方法。

(13) 弱塩基で処理された前記顔料ケーキを水と結合し、この水スラリーを濾過してバナジル-フタロシアニンの精製顔料ケーキを生成させて、バナジル-フタロシアニン溶液の電気導電率を約10マイクロモー以下に減少させる工程を、少なくとも1回繰返すことを包含する、特許請求の範囲第1項記載のバナジル-フタロシアニンの製造方法。

(14) 前記処理された顔料ケーキを、アルコール溶媒を用いて少なくとも1回洗滌し、アルコールで洗滌された顔料ケーキを生成させることを包含する、特許請求の範囲第1項記載のバナジル-フタロシアニンの製造方法。

(15) 前記浸出の前に、前記処理された顔料ケーキを、水で希釈した強塩基と結合してスラリーを生成し、このスラリーを攪拌しながら加熱し、このスラリーを濾過して顔料ケーキを生成させ、次い

でこの顔料ケーキを少なくとも1回洗滌することを包含する、特許請求の範囲第1項記載のパナジルフタロシアニンの製造方法。

16 前記処理された顔料ケーキ浸出用の水で希釈された前記強度が、約60%（重量）～約80%（重量）の濃度である、特許請求の範囲第1項記載のパナジルフタロシアニンの製造方法。

17 前記双性中性溶媒が、N, N-ジメチルホルムアミドである、特許請求の範囲第1項記載のパナジルフタロシアニンの製造方法。

18 前記強塩基が水酸化ナトリウムである特許請求の範囲第1項記載のパナジルフタロシアニンの製造方法。

### 5. 発明の詳細な説明

本発明は、フタロシアニン組成物の改良製造方法に関する。更に詳細には、本発明は、パナジルフタロシアニンを反応によつて生成し、処理することにより、改良された電子写真用性質を達成させる方法に関する。

静電的手段によつて、光導電性部材の像形成性

合剤物質は、光導電性粒子によつて生成する放電キャリアーを、任意の有意の距離の間、移動させるのが不可能な物質である。それ故、この光導電性粒子は、サイクル操作のために要求される消電をするために、層全体にわたつて粒子を接触するように実質的に隣接した粒子にしておかなければならない。光導電性粒子の均質な分散物は、急速な放電用に粒子接触させるのに充分な光導電体粒子を得るために、光導電体物質の比較的高容量濃度、通常約50%（容重）が必要である。前記特許に記載された特定の結合剤物質には、例えばポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂等が包含される。

無機物質または有機物質を含む光受容器材料、その荷電キャリアー発生作用および荷電キャリアーを運ぶ作用は、別箇の隣接している層によつて成就される、光受容器材料は知られている。分離した発生層および輸送層から成る装置を有する、層になつている光応答装置は、例えば米国特許第4,265,990号に記載されている。また、層に

表面に静電潜像を生成させ現像することはよく知られている。一般に、この方法は、当業界において、光受容器と称せられている電子写真板の表面上に静電潜像を形成することを包含している。通常、この光受容器は、導電性基体、および光導電絶縁物質の1層またはそれ以上の層から成っている。望ましくない放電を防ぐために、導電性基体と光導電性層との間に、遮断層(barrier)を挿入することができる。

多くの異つた光導電性部材、例えばガラス質セレンのような単一物質の均質層、または光導電性組成物の分散物を含有する複合層装置、が知られている。複合光導電性部材の1つのタイプの例は、例えば米国特許第3,121,006号に記載されている。この特許の複合光導電性部材は、電気絶縁性の有機樹脂結合剤中に分散された光導電性無機化合物の細分粒子を含んでいる。通常、この光導電性無機化合物は、裏紙上に被覆された電気絶縁性の有機樹脂結合剤中に均質に分散された酸化亜鉛粒子から成っている。前記特許に記載された結

なつている光受容器物質は、電気絶縁重合体物質のオーバーコート層を有する従来技術に記載されている。

孔射出層を含むオーバーコートされた光応答性物質、孔輸送層を有するオーバーコート、次の写真生成性層のオーバーコーティング、および絶縁性有機樹脂の外部被覆は、例えば、米国特許第4,251,612号に記載されている。これらの特許に記載された写真生成性層には、例えば、三方晶セレンウム、およびフタロシアニン、およびある種のジアミンを含有する輸送層が包含されている。米国特許第4,265,990号および米国特許第4,251,612号の全記載は、本明細書の記載として援用する。

ある種のフタロシアニン組成物は、それを光応答装置に組込みその装置の可視光線および赤外線を包含する光に対して光応答性能を上げるのに有用である。これらの光応答装置は、例えば従来の電子写真複写機およびレーザー印刷機に利用することができる。更に、これらの光応答装置は、写

真生成性層の中に、写真生成性層と孔輸送層との間に、または、写真生成性層と支持基体との間に、フタロシアニン組成物を包含する光導電性物質を含む単一層または多層の部材から成っている。

バナジル-フタロシアニンが、光応答装置のために特に適当であることが見出された。バナジル-フタロシアニンを製造し処理するための多数の方法が知られている。これ等の方法は、例えば米国特許第2,155,038号および米国特許第3,825,422号に記載されており、これ等の中には、フタロニトリルと五酸化バナジウムを溶剤の不存在下で反応させることが記載されている。種々の他の例も米国特許第3,825,422号および米国特許第4,032,339号に記載されており、これ等の中には、バナジル-フタロシアニンを、種々の溶剤の存在下で、三塩化バナジルと他の共反応体を使用して製造することが記載されている。バナジル-フタロシアニンを製造するための反応体として三塩化バナジウムの使用は、あまり望ましくない。何故なら、三塩化バナジウムは、不安

定と塩化水素の生成の一因となる加水分解性の活性化合物であるからである。

フタロシアニンは、例えば米国特許第2,155,038号、同第3,717,493号、同第3,825,422号、同第4,032,339号、同第4,076,527号、英国特許第502,623号（完全明細書は1939年3月22日に受入れた）、および特願昭49-43264号（1974年11月20日に公告された）に記載されている如く、硫酸と反応させることができる。

多くの従来技術の方法によつて造られた粒子は、比較的多少の感光性がある。従つて、長い露光時間が必要とされるが、これは高速度の電子写真像形成性装置に不適当な物質を与える。更に、多くの従来技術の方法は、次の工程で除去することが困難である分解生成物の生成を促進する工程を含んでおり、これは終局的にはバナジル-フタロシアニン生成物の電気的性質に影響を与える。酸処理は小さい粒子サイズの生成を容易にするが、非常に小さい粒子サイズを得るのは難しい。更に、

バナジル-フタロシアニン粒子は、簡単に、適当な粒子サイズに物理的に粉砕することはできない。何故なら、粉砕工程において、比較的大きな粒子を含有する非常に大きな粒子サイズ範囲分布を有する粒子を生成する傾向があるからである。粉砕されたバナジル-フタロシアニン粒子の分級は、時間の消費になり、かつ収率はよくない。

ゼログラフィー(Xerography)の技術は進歩し続ける故に、より厳密な標準に、性能を改良しかつ高質の像を得るために、電子写真像形成性装置が合うようにすることが必要である。また、望ましいことは、可視光、および/またはレーザー印刷に使うための赤外線照射に、より多く応答する酸化された光応答装置である。これらの電子写真製品は、更に精巧になり、かつ高速度において操作されるようになるので、操作の許容度は、極めて厳しくなり、かつ部品類の電気的挙動の予測能力は特に臨界的となる。

バナジル-フタロシアニンを製造する従来方法は、その意図する目的のためには適当であるかも

しれないが、予測能力のある電気的性質を有するバナジル-フタロシアニンを製造する改良方法の必要性は存在し続けるであろう。

## 発明の概要

それ故、本発明の目的は、バナジル-フタロシアニン組成物を製造する改良された方法を提供することである。

本発明の他の目的は、確実に再現性のあるバナジル-フタロシアニンの改良製造方法を提供することである。

本発明の他の目的は、非常に小さい平均粒子サイズを有するバナジル-フタロシアニンの改良製造方法を提供することである。

本発明の他の目的は、ほとんど不純物のないバナジル-フタロシアニンの改良製造方法を提供することである。

本発明の他の目的は、高収率でバナジル-フタロシアニンを製造する改良方法を提供することである。

本発明の他の目的は、高感度電子写真性を示すバナジル-フタロシアニンの改良製造方法を提供することである。

本発明の他の目的は、光受容体の低暗減衰を与

えるバナジル-フタロシアニンの改良製造方法を提供することである。

本発明の他の目的は、光受容体の低残留電荷を示すバナジル-フタロシアニンの改良製造方法を提供することである。

本発明の前記目的およびその他の目的は、五酸化バナジウムとフタロニトリルおよびアルコールとを、少なくとも発熱温度において反応させ、得られた反応混合物を濾過して反応生成物顔料ケーキ(Cake)を生成させ、この反応生成物顔料ケーキを双性中性溶剤(dipolar aprotic solvent)で少なくとも一回洗滌して処理された顔料ケーキを生成させ、この処理された顔料ケーキを乾燥し、該処理された顔料ケーキを攪拌しながら水で希釈した強酸で浸出し、得られた混合物を濾過して浸出された顔料ケーキを生成し、この浸出された顔料ケーキを水で希釈した強酸で少なくとも1回洗滌して洗滌された浸出顔料ケーキを生成させ、該浸出顔料ケーキを水を含む溶剤で少なくとも1回洗滌して水洗された浸出顔料ケーキを生成させ、

この水洗された浸出顔料ケーキを水で希釈された強塩基と結合して強塩基スラリーを生成し、この強塩基スラリーを攪拌しながら加熱し、得られた混合物を濾過して強塩基で処理された顔料ケーキを生成し、この強塩基で処理された顔料ケーキを双性中性溶剤と結合して溶剤スラリーを生成し、この溶剤スラリーを攪拌しながら加熱し、該溶剤スラリーを濾過して溶剤で処理された顔料ケーキを得、この溶剤で処理された水を含む溶剤と結合して水性スラリーを生成し、この水性スラリーを攪拌しながら加熱し、該水性スラリーを濾過して洗滌された顔料ケーキを得、この洗滌された顔料ケーキを乾燥し、この洗滌された顔料ケーキを攪拌しながら冷却した強酸に増加的に溶解してバナジル-フタロシアニンの冷却された溶液を生成し、この溶液を攪拌しながら冷却水と混合して沈殿したバナジル-フタロシアニン粒子を含む混合物を生成し、この得られた混合物を濾過して沈殿したバナジル-フタロシアニン粒子のケーキを得、この沈殿バナジル-フタロシアニン粒子ケーキを水

を含む溶剤と混合してバナジル-フタロシアニン粒子と水のスラリーを生成し、このバナジル-フタロシアニン粒子と水のスラリーを加熱し、得られた混合物を濾過してバナジル-フタロシアニン粒子のケーキを得、この沈殿したバナジル-フタロシアニン粒子のケーキを水を含む溶剤と混合してバナジル-フタロシアニン粒子と水のスラリーを生成し、このバナジル-フタロシアニン粒子と水のスラリーを加熱し、得られた混合物を濾過してバナジル-フタロシアニン粒子のケーキを得、このバナジル-フタロシアニン粒子のケーキを水と混合して水のスラリーを生成し、この水のスラリーを濾過してバナジル-フタロシアニンの精製された顔料ケーキを生成し、次いでこのバナジル-フタロシアニンの精製された顔料ケーキを乾燥させる、方法によつて達成される。

本発明の改良製造方法は、説明を容易にするために3つの段階に分けられるが、これら諸段階は相互に関係があり、個々にかつ共同して最終顔料生成物の重要な再現性のある電気的特性に貢献す

る。

最初の段階（段階Ⅰ）は、粗バナジル・フタロシアニンの合成に關している。

本発明方法に用いる出発反応体は、五酸化バナジウム、フタロニトリル、およびエチレングリコールである。反応混合物におけるフタロニトリル：五酸化バナジウムのモル比は、好ましくは約10：1および約14：1の間である。フタロニトリルのより多くの過剰は、副反応により次工程で除去しなければならない多くの副反応生成物である不純物を生成し、フタロニトリルの回収できない損失を招来する。前述のモル比が12.4：1より少ない値に減少するときは、収率は仕込んだバナジウムの当量（equivalents）に基づいて減少する。それ故、12.4：1およびそれ以上のモル比において、全ての仕込V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>はバナジル・フタロシアニンに転化する。

2個以上のヒドロキシル基を有しかつ少なくとも約180℃の沸点を有する任意の適当なアルコールを使用することができる。約180℃以下の

沸点は通常避けるべきである。何故なら、反応混合物が発熱温度に達する前に、アルコールが沸騰するからである。発熱最大温度より低い温度で沸騰するアルコールを用いると、粗バナジル・フタロシアニンの収率は有意に減少する。おそらく低い温度においては圧力容器を使用することができ、そのようなより多く費用のかかる装置を必要とすることは、標準の工業用装置が適当な温度および大気圧下で殆んど定量的な収率を与えると、不経済となるであろう。典型的な多官能性アルコールは、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセロール、および少なくとも約180℃の沸点を有する任意の他のモノまたはポリオールである。最適収率はエチレングリコールで達成される。エチレングリコールは高価でなく、純粋で、かつ多量に利用されている。反応を通して容易に攪拌される流体として、フタロニトリルを溶解しかつ反応混合物を維持するために充分なアルコールを使用すべきである。好ましくは、この充分なアルコールは、反

応混合物の還流を達成させ、反応混合物を発熱温度にするのに必要とする熱エネルギー量を最少にし、かつ発熱温度に達した後の反応混合物の過度の高温度を防ぐために、存在させるべきである。反応混合物の過度の高温度は、望ましくない不純物の生成を助長する副反応を促進する。しかし、アルコールの過剰量は、発熱が始まるのに要する時間およびエネルギーを最少にし、かつ反応が実質的に完了した後の反応混合物を冷却するための時間およびエネルギーを最少にするために、避けるべきである。

アルコール：五酸化バナジウムの割合は、好ましくは約3：1および約30：1の間にある。反応混合物には、この混合物が発熱温度に達するように充分な加熱がなされるべきである。発熱温度は、パッチ温度が昇温時間中においてジャケット温度を超える時に、本方法において達成された最大温度として定義する。

反応中、反応混合物を攪拌することは重要である。激しく攪拌することが好ましい。この攪拌は、

適当な攪拌手段、例えばプロペラ式ミキサー、磁気バー式ミキサー等、によつてなされる。反応混合物の乱流を促進するために、反応容器に、じやま板、不規則な内部表面等を含ませることができる。典型的な混合装置は、8じやま板および3.73馬力のモーターによつて100 rpm 回転する3枚羽根プロペラ式攪拌機を有する10ガロンのプハウドラー グラステール（Pfaudler Glassteel）反応器である。

反応は、減圧、大気圧、または過圧下で行うことができる。選ばれた圧力は、使用されるアルコールの沸点、および発熱温度を達成するについての圧力の効果のような因子に依存する。換言すれば、圧力は、反応混合物が発熱温度に達する前に、アルコールが還流するような低さであるべきではない。更に、過圧は、アミルアルコールのような低沸点アルコールを用いるとき使用できるが、しかしこの圧力は反応が逆になるほど高くあるべきではない。一般に、大気圧下の反応は、特別な加圧装置の必要性を避け、かつ反応を進行するため

のエネルギー消費を最小にすることが好ましい。例えば、反応器は、溶剤蒸気を凝縮するのに十分な容量を有する大気開放された単純な水冷の逆流冷却器を単に取り付けるだけでよい。

本発明方法および装置のより完全な理解は、本発明方法における反応混合物（パッチ）および加熱マントルまたはオイル循環浴（ジャケット）のための典型的な温度対時間の関係をグラフで説明している添付図を参照することによつてなされる。

本発明の反応のための典型的な時間対温度の関係は図に説明されている。一般に、反応は3つの部分に分けることができる。図において、反応器をとりまいてある加熱ジャケットの温度は点線によつて表され、反応混合物自体の温度は実線によつて表されている。反応の第1部分は、曲線の傾斜が急に増加する点あたりで終る。この点は、発熱の始まる温度であり、その後、短時間で達成される最大温度が発熱温度である。好ましくは、反応混合物は、副反応の発生を最小にするために、実際上できるだけ急速に発熱温度領域に加熱する。

しかし、温度増加率においてかなりの寛容度が観察された。図から明らかな如く、ジャケット温度は、最初の時間零において反応混合物の温度より高い。更に、ジャケット内の加熱媒体の温度は、反応混合物が発熱温度に達する時点の僅か前に平らになる。反応混合物の温度は、ジャケット内の温度を越えて上昇する。これは、発熱反応の間に反応混合物中に発生した熱に基因する。

反応の次の部分は、反応混合物（パッチ）の温度を発熱の初めの温度以上に上げなければならない、かつ反応の実質的完了までまた発熱が静まる（パッチ温度が減少し始める）まで発熱温度を維持しなければならない、特別な臨界的期間である。

反応の実質的完了後（図において約5.55時間）反応混合物の加熱を止める。反応段階に続くこの第3の部分は特に臨界的ではなく、冷却を行う方法にはかなりの寛容度が観察された。反応混合物を加熱するのにオイルジャケットが使用されるが、他の適当な従来の加熱装置を使用することができる。典型的な加熱手段には、加熱オイルジャケッ

ト、電気マントル、加熱オイル循環浴等がある。冷却は、単に反応容器に対する加熱を終了させることによつて行われる。所望により任意の適当な従来の手段を用いることによつて冷却促進させることもできる。

反応の完了後、反応混合物を濾過し原料ケーキを得る。濾過は、任意の適当な従来の手段、例えばセラミック製フィルター等を用いる濾布および濾紙、を用いて行うことができる。所望により、濾過は、適当な真空手段を用いて促進させることができる。濾過して最初の原料ケーキを生成後に、この原料ケーキを双性中性溶媒を用いて洗滌する。適当な双性中性溶媒を用いることができる。典型的な双性中性溶媒には、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、スルホラン、N, N-ジメチルホルムアミド等が含まれる。一般に、反応混合物中の不純物の除去を高め、かつ不純物を除去する時間を最小にするために、双性中性溶媒を予め暖めておくことが好ましい。高温において双性中性溶

媒を使用することは、その溶媒によつて不純物のより多くの効果的除去を促進するベンジルーフトロシアミンの少しの膨潤の原因となると信じられている。少なくとも約80°Cの溶媒温度は、不純物の急速除去のためには好ましい。N, N-ジメチルホルムアミドは好ましい双性中性溶媒である。何故なら、この溶媒は、80°Cおよびそれ以上の温度で安定であり、純粋であり、多量に利用でき、かつ他の双性中性溶媒よりも費用がかからないで、しかも膨潤した原料から不純物を除去する他の溶媒と同等な溶媒能力を持つているからである。洗滌は、通常、フィルター上にある原料ケーキ上に双性中性溶媒を加えることによつて行われる。洗滌工程は少なくとも1回行われるが、所望により繰返して行うこともできる。更に、原料ケーキを、アルコールのような適当な溶媒で追加的に洗滌することもできる。典型的なアルコールには、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等が含まれる。この洗滌工程は、アルコールと相溶性である若干の原料を吸収した双性

中性溶媒の除去を高める。アルコールは、水と相溶性であるかまたは水と部分的に相溶性であるべきである。何故なら、濾過された顔料ケーキは、大気中の湿分を吸収しており、かつ水と相溶性のアルコールは顔料に吸収された水をよく除去するからである。1種またはそれ以上のアルコールを洗滌に使用するとき、洗滌前にアルコールを予め暖めておくことは、アルコールに可溶性の不純物を、より効果的にかつより急速に除去するために好ましい。

洗滌された濾過ケーキは、任意的に、適当な強塩基を用いて処理する。この塩基は、一般的に希溶液として用いる。約3%（重量）～約6%（重量）の希溶液が好ましい。強塩基を用いる処理は、濾過ケーキ中に残留している五酸化バナジウムまたは他の両性バナジウム種の除去を助長する。強塩基を用いる処理は、典型的には、機械的攪拌によつて均質なスラリーを生成させることによつて行なう。典型的な強塩基処理は、約70℃～約75℃で約1時間遂行する。塩基を用いるこの任

意的処理が使用されたときは、得られたスラリーを、適当な手段、例えば従来の真空濾過システムによつて濾過し、次いで予め暖められた脱イオン水を用いて洗滌する。経済的および不純物の溶解性等の理由のために、スラリーを、スラリーが塩基で処理されてからまだ熱い間に、真空濾過すべきである。濾過された顔料ケーキの洗滌は、所望なだけ繰返して行うことができる。しかし、塩基を用いる処理、次ぎの濾過および洗滌の諸工程は、単に任意的であつて、所望によりこれらを省くこともできる。もし省いた場合には、高オープン乾燥温度が、高沸点を有する双性中性溶媒を蒸発させるのに要求される。

前記諸工程から得られた顔料ケーキ（これは、双性中性溶媒処理の後で得られたケーキであつてよい。何故なら、次の任意的工程は省くことができるからである）を乾燥し、粗顔料を洗滌するのに使用した溶媒を除去する。乾燥は、従来の適当な手段、例えば熱対流エアーオープン、真空オープン等、によつて行なう。典型的乾燥方法（強塩

基スラリーおよび水洗後の）には、湿った顔料ケーキを、熱対流エアーオープン中のオープントレー中に、約65℃～約70℃で少なくとも約96時間置くか、または一定の重量が得られるまで置くことが包含される。

部分的に乾燥した顔料を、乳鉢および乳棒、ウォーニングブレンダー（Warning Blender）等のような適当な手段を用いて軽く粉々にし、急速な乾燥を容易にするために部分的に乾燥した顔料の表面積を増加させる。乾燥は、溶媒含量が乾燥した顔料の全重量に基づいて約1%（重量）以下になるまで減少させるのに十分行ふべきである。粉末化した乾燥顔料は、次の加工工程の間直接の露光から保護することが好ましい。

本発明の第2の段階（段階Ⅱ）は、ペルムトイド膨潤（permutoid swelling）を包含する最初の精製工程である。ペルムトイド膨潤は、バナジウム-フタロシアニンのプロトン化された形を表す75%硫酸膨潤ゼラチン状塊から化学不純物を浸出することである。

乾燥し粉末化した粗顔料を強酸で処理する。バナジウム-フタロシアニン顔料を膨潤することが可能な、かつその中に存在している不純物を溶解することの可能な適当な強い有機酸または無機酸を使用することができる。典型的な強酸には、硫酸、磷酸、メタンスルホン酸等が包含される。強酸の濃度は、約70%（重量）～約80%（重量）であるべきである。約60%（重量）以下の強酸濃度には、粗顔料から不純物を十分に除去する効果は余りない。また、80%（重量）の酸濃度では収率が低くなる。硫酸は、純粋でありかつ高価でないために好ましい強酸である。酸によつて溶解される不純物には、フタルイミド、フタル酸、フタルアミン酸、およびフタルジアミドがある。粉末化した乾燥した粗顔料を、室温において攪拌しながら、冷却した酸に、徐々にかつ増加的に添加すべきである。顔料を、恐らく加水分解の工程を通じて顔料の少量の分解の原因となる温度の過度の増加を避けるために、混合物を室温近くに維持するのを助けるように、徐々に添加する。酸浴を、



添加時間を通して全ての顔料粒子を膨潤したゼラチン状態を得るように攪拌し、次いで3時間攪拌する。これは、全溶媒との接触を確実にし、かつ膨潤を確実にするためであり、これにより浸出工程の効率を改良することができる。顔料は、約20時間までの間、酸スラリー中に置かれる。次いで、酸で浸出された顔料は、前述の如き従来の濾過方法によつて濾過する。その結果得られた濾過ケーキを、ほぼ室温において新しい酸を追加して洗滌する。

酸洗滌後の顔料ケーキを、予め暖められた適当な溶媒を用いて洗滌し酸を除去する。好ましくは、洗滌液は脱イオン水である。しかし、所望により、アルコールまたはアルコール-水混合液のような他の高価な溶媒を室温において用いることができる。経済的理由から、洗滌は、前の濾過工程からの顔料ケーキがフィルター上に残留している間に行うのが好ましい。

かつた不純物を除去する。このスラリーを、約80℃と双性中性溶媒の沸点以下の温度との間の温度に加熱するのが好ましい。攪拌を行い、顔料粒子と双性中性溶媒との間の接触を約1時間行わせる。次いで、この熱スラリーを濾過する。このスラリー生成および濾過工程は、所望により、1回以上繰返すことができる。得られた顔料濾過ケーキを、前述の如き双性中性溶媒で洗滌する。所望により、この顔料ケーキを、また、脱イオン水のような溶媒で洗滌することができる。双性中性溶媒または脱イオン水を用いるこれらの洗滌工程は、1回以上繰返すこともでき、また全て省略することもできる。

その後、双性中性溶媒を除くために、顔料ケーキを、脱イオン水のような適当な溶媒を用いてスラリーにする。好ましくは、このスラリーを、約70℃～約75℃の温度に加熱する。典型的には、このスラリーを前記高温において約1時間保持する。次いで、このスラリーを前述の如き従来方法によつて濾過し、乾燥して顔料ケーキ中の水分含

量を約1%（重量）以下の水に減少させる。低水分含量は、次工程における酸の過度の希釈を防ぐのに重要である。典型的には、顔料を、例えば65℃～約70℃に維持された熱対流エアーオーブン中のトレー中に置き、少なくとも約96時間適当に乾燥する。部分的に乾燥後のトレー中の顔料塊を、より急速な乾燥および次工程の酸による精製工程においてより急速な溶解をなさしめるために軽く粉々にする。

本発明方法の最終段階（段階Ⅱ）は、酸によるペースト化を包含する最後の精製工程である。酸によるペースト化は、95%以上またはそれと同等の硫酸に顔料を溶解し、この顔料を沈殿させて、不純物を除去し、粒子サイズを減少させることを要する。溶媒および沈殿生成のためには高度に調節された条件を必要とする。

次いで、乾燥し粉末化したペナジルーフトロシアン顔料を冷却された強酸と混合する。ペナジルーフトロシアン顔料を完全に溶解することが可能な、かつその中に存在している不純物を溶解

量に軽く粉々にする。

次いで、乾燥し粉末化したペナジルーフトロシアン顔料を冷却された強酸と混合する。ペナジルーフトロシアン顔料を完全に溶解することが可能な、かつその中に存在している不純物を溶解

量に軽く粉々にする。

することの可能な適当な強い有機酸または無機酸を使用することができる。典型的な強酸には、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸等が包含される。硫酸は、純粋でありかつ高価でないために好ましい強酸である。強酸の濃度は少なくとも95%（重量）であるのが好ましい。約93%（重量）またはそれ以下の強酸の濃度は、その酸で処理されたペナジール-フタロシアン顔料が使用されている光受容器が受け入れられないほど高い暗減衰特性を示す原因となる。酸の温度は約15℃以下に維持するのが好ましい。ただし、例えば22℃のような高次の短時間の温度の突出は許容される。しかし、ほぼ室温（約22℃）において持続して維持された温度は、酸処理されたペナジール-フタロシアン顔料が使用されている光受容器が受け入れられないほど高い暗減衰特性を示す原因となり、これは明らかに持続して維持された高温処理から生成され保持された不純物に基因する。最適の結果は、酸の温度を約5℃～約10℃に維持するとき達成される。溶液中に生成する不純物の量は、

温度および滞留時間によつて増加する。粉末にしかつ乾燥した乾燥顔料は、15℃以下の温度で、酸を攪拌しながら、ゆつくりとそして量を増加させながら添加すべきである。顔料は、持続して維持された時間の間、約15℃を超える温度の過度の温度上昇を避けるためにゆつくり添加する。酸浴を激しく攪拌し、溶液温度を更に均一に維持し、かつ酸の中に顔料が急速に溶解するのを促進させる。顔料は、約2時間～約6時間、酸溶液中に置いて置く。約6時間以上の滞留時間は、受け入れ難い多量の不純物を生成させる原因となる。約2時間以下の滞留時間は、顔料の量および溶解速度との関連において、使用される酸の量によつて実行可能である。未溶解の顔料は、次工程において氷水で冷却すべきではない。何故なら、それは高暗減衰特性を有する装置を招来するからである。

次いで顔料-酸溶液は、攪拌しながら、ゆつくりとそして量を増加させながら、氷水浴中に添加すべきである。所望により、水と相溶性でありかつ酸と非反応性の適当な溶媒、例えばアルコール

類、の少量を、氷水浴中に加えることができる。しかし、氷水浴中には、酸-顔料溶液から不純物を溶解するのに十分な水を含有させるべきである。顔料-酸溶液は、持続して維持された時間の間、約15℃を超える浴温度の有意な温度上昇を避けるため、また、小さい顔料粒子サイズおよび不純物が最も少なく生成されるのが確保されるように、ゆつくり添加する。過度の高浴温度は、顔料の不都合な急速な加水分解、生成された顔料の凝集、および顔料凝集物中への不純物の捕捉等の原因となる。酸で処理された顔料は、1種以上の流れの形式における氷水浴中に導入し、熱の急速な消失を促進させることができる。この導入は、酸中における顔料の滞留時間を不都合に延ばすようなほどゆつくりであつてはならない。それによつて氷水中に冷却する前に高水準の不純物量が生成されるからである。典型的な導入時間は、約1.75～2時間である。例えば、優秀な結果は、脱イオン水および氷を含有する浴中に、約150～約200 ml/分の単一の流れ供給速度で得られる。

好ましくは、顔料を、約15℃以下に維持された浴温度で、約0.1ミクロン以下の平均粒子サイズを形成するのに十分な速度で、氷水浴中に導入する。この浴は、均一な浴温度を保持しかつ氷水浴中に顔料が急速に分散するのを促進させるために、激しく攪拌しなければならない。このためには、浴を激しく攪拌することが可能な、例えば前述した如き従来の適当な攪拌手段を用いることができる。反応混合物中の乱流を促進させるために、反応容器中に、じやま板および不規則な内部表面等を設けることができる。氷の固体片（196 lbsの1部）を、浴が持続して維持された時間約15℃以下の温度に維持されるのを確保するために、浴に週期的に添加する。しかし、氷片は、浴の適当な攪拌に逆影響を与えるような量であるべきではない。最適な結果は、浴の温度が約5℃～約10℃の温度に維持されるとき達成される。所望により、他の適当な冷却手段、例えば浴中に浸した冷却された冷却用コイル、を氷片に置換えまたは氷片と共に使用することもできる。しかし、内

部に加えられた氷より外の他の適当な冷却源を使用するならば、冷却水の相応量が氷の代りに用いられるべきである。顔料は、約5時間まで氷水浴中に入れて置き、次いで前述した如きまた以下の実施例に記載されている如き従来の真空濾過手段で濾過する。得られた濾過ケーキは、漏斗上で、予め温められた脱イオン水で洗滌し、次いで70〜75℃に加熱された脱イオン水の25ガロン中に1時間かけてスラリーにする。次いで、この熱い顔料スラリーを真空濾過する。

次いで、この顔料ケーキを、強い弱塩基または希薄な強塩基を用いてスラリーにする。任意の適当な塩基を使用することができる。典型的な弱塩基には、水酸化アンモニウム、水酸化カルシウム等が包含される。典型的な強塩基には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等が包含される。好ましくは、スラリーは、濃い水酸化アンモニウムで生成する。何故なら、この塩基は、有機顔料から不純物を抽出することが最も可能であるからである。顔料ケーキは、攪拌しながら希薄塩基でスラ

リーに生成しなければならない。その後、最終の光受容器における受け入れ難い暗減衰を防ぐために、少なくとも1回濾過しなければならない。典型的には、この最初のスラリーは、約70℃〜約75℃に加熱し、この高温で約1時間保持する。

次いで、この顔料ケーキを、塩基および不純物を除くために、脱イオン水を用いかつ攪拌しながらスラリーにする。顔料ケーキは、水でスラリーにしなければならない。次いで、最終の光受容器における受け入れ難い暗減衰を防ぐために、少なくとも1回濾過しなければならない。所望により水と相溶性でありかつ非反応性の溶媒、例えばアルコール類、の少量を、スラリーに加えることができる。好ましくは、スラリーを、約70℃〜約75℃の温度に加熱する。典型的には、スラリーをこの高温で約1時間保持する。次いで、このスラリーを、好ましくはまだ熱いうちに、前述の如きまた以下の実施例に記載した如き従来の手段を用いて真空濾過する。顔料ケーキを水でスラリーにする工程、およびその後のスラリーを濾過す

る工程は、濾液の導電率を約1.0マイクロモー(micromhos)以下に減少させるのに充分な回数行うべきである。もし濾液の導電率が約10マイクロモー以上であるならば、最終の光受容器は受け入れ難い暗減衰を示すことが見出された。

次いで、顔料ケーキを、任意の適当な従来の技術を用いて乾燥する。トレイ中の顔料の塊は、好ましくは、乾燥中に少なくとも1回粉々にし、顔料粒子の表面積をより多く露出させる。典型的には顔料を、例えば約65℃〜約70℃に維持された熱対流エアーオープン中のトレイ中に、少なくとも約96時間置くことによつて適当に乾燥させることができる。なお、更に完全な乾燥は、65℃〜70℃において約0.5mm水銀の真空度の真空オープン中において乾燥させるような従来の方法によつて、約16時間またはそれ以上の時間乾燥することによつて達成することができる。次いで、顔料を袋に入れ光のない所に貯える。

本発明を、次の特に好ましい実施例に関連して詳細に説明する。勿論、これら実施例は例示的な

ものであつて、本発明が、これら実施例の材料、条件、方法等に限定されるものではないことは容易に理解されよう。実施例中の全ての部および多は、特にことわりなければ、重量によつて示す。

#### 実施例1

##### 段階1：粗バナジル-フタロシアニン顔料の合成(VOPo)

合成：10ガロンのグラステール プハウドラ-反応器(glasteel pfaudler reactor)中に、エチレングリコール23.764、五酸化バナジウム829.4g、およびフタロニトリル7257gを入れ、プロペラ式ミキサーで70rpmで攪拌した。時間-温度の関係は、合成操作と共に次表に示した。また、添付図は、対応する図的説明を示す。

表

累積時間(時間)	温度(°F) 温度(°C)	操 作
		<u>開 始</u>
0-0.75	70-90 21-32	反応器へ装入および加熱 オイル シター ループ
		<u>昇温すなわち部分Ⅰ</u>
0.75-2.65	90-345 32-174	パツチにオープン シター ループおよび発熱へ昇温 始まり: 194°F(90°C)設定 攪拌器: 100RPM
		<u>部分Ⅱ</u>
2.65-3.55	345-390-345 174-199-174	発熱期間
		および
3.55-5.55	345-320 174-160	発熱期間後
		<u>部分Ⅲ</u>
5.55-6.55	320-200 160-93	冷却降下 濾過のための反応器内容物

rpm)しながら70℃～75℃に加熱し、攪拌しながらこの温度範囲に1時間保持した。次いで、この顔料スラリーを、真空濾過し、濾過ケーキをセラミック製濾斗上で、真空濾過(ポンプ)条件を維持しながら、予め温められた(70℃～75℃)脱イオン水の10ガロンを用いて洗滌した。この湿った顔料ケーキを前述のステンレススチール製タンクに移し、前述の条件と同じ条件で、熱い脱イオン水スラリー(水25ガロン)を造った。この顔料スラリーの真空濾過後、顔料ケーキを前記濾斗上で予め温められた(70℃～75℃)脱イオン水の5ガロンを用いて洗滌した。この湿った顔料を、65℃～70℃の熱対流エアオープン中に置かれた乾燥用トレー中に移し、96時間以上乾燥した。乾燥した粗顔料を軽く粉碎し、秤量により4.850gを得た(装入した五酸化バナジウム中の当量を基準として92%収率)。

#### 段階Ⅱ: 最初の精製: ペルムトイド膨潤

この段階においては、粗顔料を、75%硫酸を用いて浸出し、不溶解にしてかつ溶媒で膨潤した

発熱期間の間に生起する速度の遅流のために、反応器に水炭酸器を用いた。反応器内容物を90℃～95℃(194°F～203°F)に冷却した後、熱い顔料スラリーを真空フィルターに移した。顔料ケーキを吸引濾過後、顔料ケーキを、排気されたセラミック製濾斗上で、予め温められた(80℃～85℃)ジメチルホルムアミドの2ガロン量を用いて洗滌した。4回の続く顔料の全てを、ジメチルホルムアミドで洗滌し、次いで予め温められた(55℃にて1.4ガロン)イソプロパノールを用いて洗った。このイソプロパノールは、顔料ケーキ中に残留している高沸点のジメチルホルムアミドを除去するのを助けるためである。

30ガロンのスチームジャケット付きステンレススチール製タンクに、水酸化ナトリウム3447g、および脱イオン水22.8ガロン(86.3ℓ)を加え、約4%水酸化ナトリウム水溶液になるようにした。これに、顔料ケーキを、セラミック製濾斗から移し、得られたアルカリ性顔料スラリーを、プロペラ式ミキサーで攪拌(400～500

顔料粒子から不純物を溶解し除去した。この不純物は、合成において、おそらく過剰のフタロニトリルから熱的に生成したものであり、これは75%硫酸中に浸出され加水分解された。このケースにおいては、原不純物および加水分解副生成物である不純物はこの精製方法で大部分除去された。

30ガロンのポリタンク(その外部は氷と水で冷やされている)に、氷50.16lb、次いで96%硫酸44.2ℓを加えた。酸を氷に加え実質的に液体相になったとき、機械的攪拌を始めた。75%硫酸溶液が22℃になるまで、外部冷却を続けた。

粗バナジル-フタロシアニン4.850gを、前述の如く調製しかつゆつくりと攪拌した75%硫酸に、15～20分間かけて分割して添加した。このスラリーは、添加の間、室温または室温近くに保ち、次いで攪拌しながら3時間維持した。ポリタンクを、プラスチック板を用いて大気から封止し、顔料と酸の塊を室温において夜通し(16～20時間)放置した。

顔料と酸の塊の $\frac{1}{3}$ をフィルターに移し、真空に吸引した。顔料ペーストを、フィルターのフィルター用布上で、室温において、新しい75%硫酸の約4ℓで洗滌した。液体を吸引によつて除去後、顔料ペーストを、フィルター用布から櫛で梳くように取り、脱イオン水6ガロンを含有する他のポリタンクに移した。次ぎの顔料と酸の塊の $\frac{1}{3}$ を、同様な方法で濾過し、そして移した。同様に、最後の $\frac{1}{3}$ に、前に集めた顔料およびその水性媒体を加え、濾過した。この方法においては、顔料の全てを漏斗上に集め真空濾過を行つた。次いで、湿つていゝるケーキを、真空濾過を行いながら、フィルター上で、予め暖めた(70℃~75℃)脱イオン水の6~8ガロンを用いて洗滌した。

30ガロンのジャケット付きステンレススチール製タンクに、水酸化ナトリウム2585gおよび脱イオン水64.34ℓを加え、約4%アルカリ水溶液を造つた。これに、前述の水洗した顔料ケーキを加え、このアルカリ性顔料スラリーを、適度に攪拌しながら70℃~75℃に加熱した。こ

の熱スラリーを濾過する前に、攪拌および加熱を、1時間続けた。次いで、この湿つた顔料ケーキを、同じ条件を使用し、同じ容器中にて、脱イオン水の22ガロンを用いてスラリーにした。次いで、フィルター上の湿つた顔料ケーキを、予め暖めた(70℃~75℃)脱イオン水の5ガロンを用いて洗滌した。

引き続いて、3種のジメチルホルムアミドスラリーを、18ガロンのジャケット付きステンレススチール製タンク中にて行つた。前述の湿つた顔料ケーキおよびジメチルホルムアミドの8ガロンを攪拌しながら80℃に加熱した。前記温度において1時間後、顔料スラリーを真空濾過した。ここの段落に述べた操作を2回以上繰返し、最終の濾過ケーキを、予め暖めた(80℃)ジメチルホルムアミド(2×4ℓ)で洗滌し、次いで予め暖めた(70℃~75℃)脱イオン水(2×5ガロン)で洗滌した。

最後に、顔料を、30ガロンのジャケット付きステンレススチール製タンク中で70℃~75℃

に保持されている脱イオン水22ガロンを用い、通常の方法で1時間スラリーにした。真空濾過後、湿つた顔料を漏斗上で風乾しく(4時間~6時間)、次いで乾燥用トレイに移した。この顔料を65℃~70℃において少なくとも96時間乾燥し、その後、細かに粉々にした。収量は426gであり、これは部分的に精製したバナジール-フタロシアニンの88%であつた。

#### 段階Ⅲ：最後の精製：酸ペースト化

この段階においては、部分的に精製した顔料を96%硫酸中に溶解した。この硫酸は、また、前述の浸出方法によつて除去されない残余の不純物を溶解した。次に、顔料と酸の溶液を氷水中にて冷却した。これにより2つの仕事を達成させた。即ち、平均粒子サイズを、平均において、1~2ミクロンから200~600オングストロームに減少させ、更に、生成した酸水溶液(冷却が完了したとき、約25%硫酸が生成した)は、可溶性不純物を溶解した。

96%硫酸(24.5ℓ)を、この冷却された酸

に大気置分が凝縮する量が最小になるようにしながら、1.5時間~2.0時間かけて6℃~10℃に冷却した。前記の半精製顔料(2100g)を、外部冷却でパンチ温度を6~15℃に維持しながら、1.75時間~2.00時間かけて、前記の冷却した濃硫酸に、添加量を増加(約300g部づつ)させながら添加した。添加時間を通して、プロペラ式ミキサーの少なくとも100rpmの攪拌速度を維持し、その後1時間維持した。その間、顔料-酸溶液の温度は10℃~15℃であつた。

冷却された顔料-酸溶液を、脱イオン水の10.3ガロンおよびポリタンクの内容物を5℃~10℃に冷却するのに十分な氷を含有している55ガロン容のポリタンク中に、17.5±2.5ml/分の添加速度で、流れさせながら供給した。氷の最初の196lbsの残りを、顔料-酸溶液の添加時間の間、添加量を増加させながら添加した。過剰の氷(これは渦巻きを妨げる)は避け、攪拌速度は800rpm~1000rpmに維持した。顔料-酸溶液を添加する中断されない全時間は、

2.67時間～2.83時間であり、タンク内容物はその時間を通して8℃～12℃であつた。顔料の酸の中における全滞留時間は、氷水による冷却前6時間以下であつた。タンクの内容物を、添加を完了するのに要する時間を越えること0.5時間の間、400rpm～500rpmにて攪拌した後、冷却された稀薄硫酸-顔料スラリーを真空濾過した。濾過はゆつくり(1夜かけて)行つた。黄色濾液中には微粉がなかつた。朝になり、濾過ケーキを漏斗上にて、予め暖めた(70℃～75℃)脱イオン水(5×2ガロン)を用いて洗滌した。残余の酸を、30ガロン容のジャケット付きステンレススチール製タンク中において、70℃～75℃に加熱された脱イオン水の2.5ガロン中に、1時間、顔料をスラリー化することによつて除去した。この熱い顔料と水のスラリーを真空濾過した。

次の3種の水酸化アンモニウムスラリーを、残余の硫酸を硫酸アンモニウムとして除くために造つた。この方法においては、前述と同じ30ガロンの容器を用い、攪拌速度(400～500rpm)

および高温(70℃～75℃)における加熱時間(1時間)も同じであつた。続いて、各スラリーは、真空濾過を行つた。

(第1)NH<sub>4</sub>OHスラリー: 15.5ガロンの脱イオン水と7.84の濃NH<sub>4</sub>OH

(第2)NH<sub>4</sub>OHスラリー: 16.8ガロンの脱イオン水と4.94の濃NH<sub>4</sub>OH

(第3)NH<sub>4</sub>OHスラリー: 16.8ガロンの脱イオン水と4.94の濃NH<sub>4</sub>OH

残余の6種の脱イオン水スラリーの目的は、マイクロモ- (micro mho) 単位の導電率によつて測定される顔料粒子中のイオン性種の量を減少することであつた。約10マイクロモ-以下(室温において)の許容しうる顔料スラリーの濃度の値を、精確な光受容器のために顔料がイオン性の異物を全く含有しないようにするのを確保するために、達成させなければならない。

水酸化アンモニウムのために述べた装置および条件を維持した。その代り、各スラリーに22ガロン～25ガロンの脱イオン水を使用した。一般

に、6～8スラリーが、導電率を約10マイクロモ-以下に低くするのに要求された。

最終的に濾過した顔料を、熱対流エアーオープンによる乾燥のためにトレ-に移した。この顔料を60℃～65℃にて4日間乾燥し、顔料の塊を手で破砕し、その後、同温度において24時間乾燥した。次いで、顔料を、乳鉢および乳棒を用いて粉々にし、同温度で、真空オープン中で、0.5mmHgで、16時間、真空オープン中で乾燥を再び行つた。最後に、顔料を袋につめ、それを光のない場所に貯えた。

#### 実施例2

##### 段階1: 粗バナジウム-フタロシアニン顔料の合成 (VOPc)

合成: 10ガロンのグラスチール プヘウドラ-反応器中に、エチレングリコール 23.764、五酸化バナジウム 829.4g、およびフタロニトリル 7257gを入れ、プロペラ式ミキサーで70rpmで攪拌した。時間-温度の関係は、合成操作と共に表に示した。また、添付図は、対応する図的説明を示す。

表

昇温時間 (時間)	温度(°F) 温度(°C)	操 作
開 始		
0 - 0.75	70-90 21-32	反応器へ投入および加熱 オイル シター ループ
昇温すなわち部分Ⅰ		
0.75-2.65	90-345 32-174	パッチにオープン シーター ループおよび加熱へ昇温始 まり: 194°F(90°C) 設定 攪拌器: 100RPM
部分Ⅱ		
2.65-3.55	345-390-345 174-199-174	発熱期間
お よ び		
3.55-5.55	345-320 174-160	発熱期間後
部分Ⅲ		
5.55-6.55	320-200 160- 93	冷却降下濾過のための反応 内容物

発熱期間の間に生起する速度の増大のために、反応器に水冷却器を用いた。反応器内容物を90℃～95℃(194°F～203°F)に冷却した後、熱い顔料スラリーを真空フィルターに移した。顔料ケーキを吸引濾過後、顔料ケーキを、排気されたセラミック製漏斗上で、予め温められた(80℃～85℃)ジメチルホルムアミドの2ガロン量を用いて洗滌した。4回の続く顔料の全てを、ジメチルホルムアミドで洗滌し、次いで予め暖めた(55℃にて1.4ガロン)イソプロパノールを用いて洗った。このイソプロパノールは、顔料ケーキ中に残留している高沸点のジメチルホルムアミドを除去するのを助けるためである。

30ガロンのスチームジャケット付きステンレススチール製タンクに、水酸化ナトリウム3447g、および脱イオン水22.8ガロン(86.3ℓ)を加え、約4%水酸化ナトリウム水溶液になるようにした。これに、顔料ケーキを、セラミック製漏斗から移し、得られたアルカリ性顔料スラリーを、プロペラ式ミキサーで攪拌(400～500

rpm)しながら70℃～75℃に加熱し、攪拌しながらこの温度範囲に1時間保持した。次いで、この顔料スラリーを真空濾過した。

引き続いて、2槽のジメチルホルムアミドスラリーを、18ガロンのジャケット付きステンレススチール製タンク中にて行つた。前述の濾つた顔料ケーキおよびジメチルホルムアミドの8ガロンを攪拌しながら80℃に加熱した。前記温度において1時間後、顔料スラリーを真空濾過した。この段階に述べた操作を2回以上繰返し、最終の濾過ケーキを、予め暖めた(80℃)ジメチルホルムアミド(2×4ℓ)で洗滌し、次いで予め暖めた(70℃～75℃)脱イオン水(2×5ガロン)で洗滌した。

最後に、顔料を、30ガロンのジャケット付きステンレススチール製タンク中で70℃～75℃に保持されている脱イオン水22ガロンを用い、通常の方法で1時間スラリーにした。真空濾過後、濾つた顔料を漏斗上で風乾し(4時間～6時間)、次いで乾燥用トレイに移した。この顔料を65℃

～70℃において少なくとも96時間乾燥し、その後、細かに粉々にした。収量は426gであり、これは部分的に精製したバナジール-フタロシアニンの88%であつた。

段階Ⅱは省略した。

段階Ⅲ：最後の精製：酸ペースト化

この段階においては、部分的に精製した顔料を96%硫酸中に溶解した。この硫酸は、また、前述の投出方法によつて除去されない残余の不純物を溶解した。次に、顔料と酸の溶液を氷水中にて冷却した。これにより2つの仕事を達成させた。

即ち、平均粒子サイズを、平均において、1～2ミクロンから200～600オングストロームに減少させ、更に、生成した酸水溶液(冷却が完了したとき、約25%硫酸が生成した)は、可溶性不純物を溶解した。

96%硫酸(24.5ℓ)を、この冷却された酸に大気置分が凝縮する量が最小になるようにしながら、1.5時間～2.0時間かけて6℃～10℃に冷却した。前記の半精製顔料(2100g)を、

外部冷却でバッチ温度を6～15℃に維持しながら、1.75時間～2.00時間かけて、前記の冷却した硫酸に、添加量を増加(約300g部づつ)させながら添加した。添加時間を通して、プロペラ式ミキサーの少なくとも100rpmの攪拌速度を維持し、その後1時間維持した。その間、顔料-酸溶液の温度は10℃～15℃であつた。

冷却された顔料-酸溶液を、脱イオン水の10.3ガロンおよびポリタンクの内容物を5℃～10℃に冷却するのに十分な氷を含有している55ガロン容のポリタンク中に、175±25ml/分の添加速度で、流れさせながら供給した。氷の最初の196ℓの残りを、顔料-酸溶液の添加時間の間、添加量を増加させながら添加した。過剰の水(これは渦巻きを妨げる)は逃げ、攪拌速度は800rpm～1000rpmに維持した。顔料-酸溶液を添加する中断されない全時間は、2.67時間～2.83時間であり、タンク内容物は、その時間を通して8℃～12℃であつた。顔料の酸の中における全滞留時間は、氷水による冷却前6時間

以下であつた。タンクの内容物を、添加を完了するのに要する時間を超えること 0.5 時間の間、400 rpm ~ 500 rpm にて攪拌した後、冷却された稀薄硫酸・顔料スラリーを真空濾過した。濾過はゆっくり（1 夜かけて）行つた。黄色濾液中には微粉がなかつた。朝になり、濾過ケーキを、漏斗上にて、予め暖めた（70℃ ~ 75℃）脱イオン水（5 × 2 ガロン）を用いて洗滌した。残余の酸を、30 ガロン容のジャケット付きステンレススチール製タンク中において、70℃ ~ 75℃ に加熱された脱イオン水の 25 ガロン中に、1 時間、顔料をスラリー化することによつて除去した。この熱い顔料と水のスラリーを真空濾過した。

次の 3 種の水酸化アンモニウムスラリーを、残余の硫酸と硫酸アンモニウムとして除くために造つた。この方法においては、前述と同じ 30 ガロンの容器を用い、攪拌速度（400 ~ 500 rpm）および高温（70℃ ~ 75℃）における加熱時間（1 時間）も同じであつた。既いて、各スラリーは、真空濾過を行つた。

ンによる乾燥のためにトレイに移した。この顔料を 60℃ ~ 65℃ にて 4 日間乾燥し、顔料の塊を手で破砕し、その後、同温度において 24 時間乾燥した。次いで、顔料を、乳鉢および乳棒を用いて粉々にし、同温度で、真空オープン中で、0.5 mm Hg で、16 時間、真空オープン中で乾燥を再び行つた。最後に、顔料を袋につめ、それを光のない場所に貯えた。

### 実施例 3

実施例 1 の操作によつて造つた 1 連のパナジルフタロシアニン試料の純度を、TGA 技術を用いて測定した。種々の温度において、各パナジルフタロシアニン試料の重量損失の率を一覧表にして以下の表に示した。この表から明らかな如く、全てのパナジルフタロシアニン試料は、低温（~~105~~<sup>105</sup>℃以下の T）における重量損失の始まりおよび 400℃ における全重量損失によつて示されている如く、少量の不純物を含んでいた。~~155~~<sup>105</sup>℃以下における重量損失は、残留している水および腐蝕に起因すると思われる。また、300℃にお

（第 1）NH<sub>4</sub>OH スラリー：15.5 ガロンの脱イオン水と 7.8 l の濃 NH<sub>4</sub>OH

（第 2）NH<sub>4</sub>OH スラリー：16.8 ガロンの脱イオン水と 4.9 l の濃 NH<sub>4</sub>OH

（第 3）NH<sub>4</sub>OH スラリー：16.8 ガロンの脱イオン水と 4.9 l の濃 NH<sub>4</sub>OH

残余の 6 種の脱イオン水スラリーの目的は、マイクロモ（micro mho）単位の導電率によつて測定される顔料粒子中のイオン性種の量を減少することであつた。約 10 マイクロモ以下（室温において）の許容しうる顔料スラリーの濾液の値を、精確な光受容器のために顔料がイオン性の異物を全く含有しないようにするのを確保するために、達成させなければならない。

水酸化アンモニウムのために述べた装置および条件を維持した。その代り、各スラリーに 22 ガロン ~ 25 ガロンの脱イオン水を使用した。一般に、6 ~ 8 スラリーが、導電率を約 10 マイクロモ以下に低くするのに要求された。

最終的に濾過した顔料を、熱対流エアーオーブ

ける重量損失は、フタロニトリル、フタルジアミド、およびフタルアミン酸のような不純物に基因すると思われる。これらの有機不純物は、光導電性顔料の電気的性質に影響を与える。殆んど全ての顔料（試料 4 以外）は、重量損失の始まり（170℃以下の T）の測定値によつて示されている如く、完全に乾燥はされていない。400℃を超える TGA 値は、不純物に關して意味はない。何故なら、パナジルフタロシアニン自体が昇華し始めるからである。AR-2 オートバランス（Autobalance）、マイクロプロセッサー（System-4）（microprocessor）、および日立 X-Y 記録計を設備したパーキンエルマー熱重量分析システム（Model TGS-2）（Perkin Elmer Thermogravimetric System）を包含する重量損失を測定するための特定の操作および装置を、この実施例において使用した。炉および炉チューブの内部を不活性雰囲気にするために、キャリアーガスとしてヘリウムガスを使用した。ヘリウムガスの流速は、約 60 ml/min に設定した。分析を始める



前に、正確な温度測定を確保するために、マイクロプロセッサerによつて熱重量分析(TGA)装置を補正した。バナジル-フタロシアニン試料(約2-7μm)を白金皿中に置きその重量を正確に測定した。試料重量の90%を圧縮し、図表紙の全目録を全重量損失の10%を表すようにした。このようにすることにより、熱重量変化に起因する重量損失の極少の変化を検出することができる。試料以外の揮発性物質のために、試料重量は圧縮しなかつた。実験はプログラムモードで行つた。試料を、1分間300℃に平衡にし、次いで200℃/分の速度で500℃に加熱した。500℃に達したとき直ちに試料試料を冷却した。TGAの記録線は、様々な温度における重量損失の量を決定するのに使用した。約450℃までの様々な温度(450℃以下のT)における重量損失データは、非常に良好で再現性があつた。しかし、400℃以上の重量損失値は、試料粒子サイズによつて変化する試料の急速昇温性、ホルダー中の試料分布、結晶度、および試料サイズ等に起因して、僅かではあるが

正確さが落ちる。

表  
バナジル-フタロシアニン試料の熱重量分析  
種々の温度における重量損失(%)

試料 No.	試料 I.D. No.	重量損失 の始め	200℃	250℃	300℃	350℃	400℃
1.	15558-63	50℃	0.14	0.18	0.22	0.28	0.35
2.	15558-65	70℃	0.14	0.16	0.19	0.23	0.29
3.	15558-76	190℃	0.03	0.07	0.12	0.17	0.24
4.	15558-89	50℃	0.13	0.18	0.25	0.31	0.40
5.	15558-95	150℃	0.06	0.16	0.20	0.29	0.35
6.	15558-101	50℃	0.12	0.20	0.28	0.35	0.45
7.	15558-103	45℃	0.11	0.20	0.26	0.31	0.36
8.	15558-6	75℃	0.08	0.13	0.20	0.27	0.36
9.	20162-8	95℃	0.06	0.12	0.19	0.23	0.30
10.	20162-10	50℃	0.12	0.21	0.30	0.38	0.44
11.	20162-18	65℃	0.10	0.20	0.29	0.34	0.40
12.	20162-20	65℃	0.12	0.25	0.33	0.40	0.49

## 実施例4

実施例1の方法で造つたバナジル-フタロシアニンを、単一層光受容器に組込んだ。この光受容器は3工程によつて造つた。第1工程においては、バナジル-フタロシアニンを、ポリエステルバインダー重合体を塩化メチレン溶媒に溶かした液に分散させた。第2工程においては、その分散液をアルミニウム基体上に被覆した。第3工程においては、その被覆を乾燥して溶媒を除去した。すなわち、第1工程においては、ポリエステルバインダー重合体〔PE-200:グットイヤー・タイヤアンドラバーカンパニー(Goodyear Tire and Rubber Co.)〕1.77gを、±0.01gの正確度で、分析用天秤を用いて秤量し、これを、ポリシールキャップ(polyseal cap)を有する2オンスの琥珀色塩皿に入れた。次いで、塩化メチレン溶媒の21.4gを、上皿天秤上で±10gの正確度で秤りながら、前記2オンス塩皿中に直接添加した。前記諸成分を含む塩皿を、リストアクションの振盪機(wrist action shaker)上に設置

し、重合体を溶解させた。バナジル-フタロシアニン顔料の0.43gを分析用天秤にて秤量し、この溶液に加えた。ステンレススチールのショット(1/8インチ、#302級の磨き仕上げをしたボール:シユーパーリアーボールカンパニー製(Superior Ball Co.)、100ウイリントンセントハーツボード、コネチカット州、06106(100 Willington St. Hartford, Conn. 06106))の150gを上皿天秤にて秤量後前記塩皿中に加えた。このスチールショットは、予め塩化メチレンで洗滌し、残留している油を除き、オーブン中で100°Fにて乾燥した。次いで、これらの諸成分を有する塩皿を、振盪機(Cat. #5100X Red Devil, Inc., Union, New Jersey)上に90分間置き顔料を分散させた。この分散物を被覆前に室温に冷却させた。

前述の如くにして造つた分散物を、バードフィルムアプリアケーター(Bird Film Applicator)(Gardner Laboratory, Inc. Box 5728, 5521 Landy Lane, Bethesda, Md. 20014)

を有するガードナーメカニカルドライブフィルムアプリアケーターAG-3862(Gardner Mechanical Drive Film Applicator Model AG-3862)(Gardner Laboratory Inc. Box 5728, 5521 Landy Lane, Bethesda, Md. 20014)を使用して、ブラシがけしたアルミニウム(Brush Grained Aluminum Plates LKK, 10 in. X 16 in. Ron Ink Company, Inc., 61 Halstead St. Rochester, NY)上に被覆した。このブラシがけしたアルミニウム板を、3インチ×10インチに切断し、長い方向に被覆した。造つたフィルムの厚さは、3インチの被覆幅を有する3ミル(75ミクロン)であつた。この被覆は、グローブを取りはずしかつその取りはずした場所に設定したプラスチック製のスリットシールド slit shields)を有するグローブボックス(glove box)(Cat. #50004/5 Labcamco Corp., Kansas City, Missouri 64132)中において行つた。このボックスは、乾燥空気を流し連続した正圧下にし、相対湿度を20%以下に維

持した。この分散物を、3インチの薬学用の滴下ピペットを使用するバードフィルムアプリアケーター(Bird Film Applicator)の前のアルミニウム板(予め塩化メチレンで洗滌した)上に置いた。

この被覆された板を、ドライボックス中にて30分間乾燥した。次いで、これを、真空オーブン(vacuum oven)(Cat. #31566 Precision Scientific Co., U.S.A.)中に置き、室温にて約30 in. Hgの減圧(DUO Seal Vacuum Pump Model 1405 Welch Scientific Co., 7300 N. Linder Ave., Skokie, Illinois)にて1時間保持した。この板をオーブンから取り出し室温に冷却した。次いで、光受容器の厚さを、パーマスコープタイプEC 8e2Ty(Permascope Type EC 8e2Ty)(Twin City Testing Corporation, P.O. Box 248, Tonawanda, NY 14150)を用いて測定した。単一層光受容器の厚さは約10ミクロンであつた。

電気的測定は平板走査計(flat plate scanner)

上で行った。この走査計は、モーターで駆動する往復ベルト、そのベルト上に光受容器が置かれる往復ベルトから成っている。この可撓性ベルトのために、試料を先ずベルトの上面に取付けた厚い(50mm)アルミニウム板(5×5cm<sup>2</sup>)上に取付け接地した。次いで、ベルトおよび試料を像露出部へ動かした。像露出部は、光源、フィルター、電子シャッター、およびエレクトロメーターから成っている。像露出部においては、表面電位を、クーロンモードにてカイスレーエレクトロメーター(Keithley electrometer)(Model 610C)(Keithley Instruments Inc., 28775 Aurora Road, Cleveland, Ohio 44139.)に連結した静電結合されたリングプロブ(ring probe)を用いてモニターした。エレクトロメーターの出力は、未被覆試料(むき出しの板)に既知の電圧を適用することによつて検量されるストリップチャートレコーダー(HP Model 7402A)(Hewlett Packard Inc.)上に表示した。暗放電は閉ざされたシャッターで測定し、既知の光の強

さに対する放電は、シャッターの開きで記録した。時間の関数として、電圧のストリップチャート記録を行つた。チャート記録計の速度は125mm/秒であつた。電圧の最初の上昇は、プローブ下に動く荷電試料に起因することが観察された。約680ボルトのピーク電圧(V<sub>DDP</sub>)は、試料が停止したときに観察された。このピーク電圧から、暗放電に起因して、電圧は減少し、これは暗放電速度の測定を提供した。光放電を測定するために、ピーク電圧に達したときシャッターを開け、光受容器を一定の強さの光に露光した。光は、1次の干渉かつ中密度のフィルターで濾過し、597nmにおいて、32エルグ/cm<sup>2</sup>/秒のフラックス(flux)を得た。放電は直ちに始らないで、「誘導期」の後で起つた。光受容器の感度は、2つのパラメーター、すなわち、露光に対する最大放電速度および最大速度に達するのに要する露光によつて特徴づけられる。後者は、電圧が時間=0においてV<sub>DDP</sub>の値の半分になるときに生起する故に、時間=0から1/2 V<sub>DDP</sub>に達する時間までの露光として

測定される。最大放電において、ストリップチャート上で曲線に接して引かれた線の傾斜は、0.44秒の時間において、930ボルト-0ボルト=930ボルト/秒下であつた。930ボルト/0.44秒=2113ボルト/秒のこの傾斜を、32エルグ/cm<sup>2</sup>/秒で割り、66.1ボルト/エルグ/cm<sup>2</sup>の感度を得た。別の感度パラメーターは次の方法によつて得た。ストリップチャートから、V<sub>DDP</sub>=680ボルト、それ故1/2 V<sub>DDP</sub>=340ボルト。この水準に達する露光時間は0.59秒であつた。それ故、1/2 V<sub>DDP</sub>を得るためのエネルギーは、0.59秒×32エルグ/cm<sup>2</sup>/秒=18.9エルグ/cm<sup>2</sup>であつた。

#### 実施例5

実施例2の顔料製造操作を繰返して第1試料のための顔料を製造した。

冷却タンク中の氷水の代わりに、室温水を使用した以外は実施例2の顔料製造操作を使用して、第2試料用の顔料を製造した。

第3試料用の対照顔料を実施例1に記述した如

き五酸化バナジウムから造つた。正確な比較のために、本実施例および次の実施例における対照装置を製造する方法は、他の装置が対照装置と比較されるのと同じ日に行つた。それ故、試料1および試料2用の装置は、対照装置3と同じ日に造つた。これらの試料から造られた単一層の光受容器の電気試験の結果は次表に示した。

単一層の光受容器装置は、実施例4に述べた操作および割合を使用して、これらの顔料から造つた。これらの光受容器は、実施例4に述べた方法で電気的性質を試験した。電気的試験の結果を次表に示す。

表

顔料 試料No	装置 暗減衰(ボルト/秒)	装置感度 E 1/2 V <sub>DDP</sub> (エルグ/cm <sup>2</sup> )
1	30	28
2	20	26
3	30	24

一般に、対照によつて示された暗減衰の10ボ

ルト/秒以内の暗減衰は許容される。しかし、感光性（エネルギー  $\frac{1}{2} V_{DDP}$  エルグ/cm<sup>2</sup>）は、対照試料 3 と比較して試料 1 および 2 は幾分少ない（大きい数字は少ない感光性を示す）。

#### 実施例 6

第 1 試料用の顔料を、実施例 2 に述べた方法で造った。第 2 試料用の対照顔料を、実施例 1 に述べた如く五酸化バナジウムから造った。

これらの顔料から、単一層の光受容器装置を、実施例 4 に述べた操作および割合を使用して造った。これらの光受容器は、実施例 4 に述べた方法で電気的性質を試験した。電気的試験の結果を次に示す。

表

顔料 試料 No.	装置 暗減衰(ボルト/秒)	装置感度 $E \frac{1}{2} V_{DDP}$ (エルグ/cm <sup>2</sup> )
1	40	24
2	30	19

再び、感光性は、対照試料 2 と比較して試料 1

は幾分少ない。

#### 実施例 7

冷却タンク中の氷水の代りに、室温水を使用した以外は実施例 2 の方法を使用して、他の試料用の顔料を造った。この顔料から、単一層の光受容器を、実施例 4 に述べた操作および割合を使用して造った。この光受容器は、実施例 4 に述べた方法で電気的性質を試験した。有意の荷電許容は観察されなかった。

#### 実施例 8

実施例 1 に述べた標準 3 段階顔料製造操作を使用した。しかし、冷却タンク中の氷水の代りに室温水を使用した。この場合には、実施例 4 に述べた操作および割合を使用して、前記の如く得られた顔料を用いて造った単一層光受容器は、荷電を許容した。しかし、20~40 ボルトの通常の許容しうる暗減衰と比較して 19.0, 27.5 ボルト/秒の極めて高い暗減衰を示した。これは、顔料粒子中に捕捉された不純物の有意量の存在を示している。

#### 実施例 9

五酸化バナジウムの 28% 過剰（55% 過剰に比較して）だけを段階 I に使用した以外は、実施例 1 と同様な顔料製造操作を繰返した。その収率は、55% 過剰の五酸化バナジウムを用いる 92%~99% の通常の収率と比較して約 79% であつた。実施例 4 に述べた操作と割合を用い、得られた顔料を用いて造った単一層の光受容器装置は、約 35 ボルト/秒の暗減衰、および約 26 の  $E \frac{1}{2} V_{DDP}$ （エルグ/cm<sup>2</sup>）を示した。後者の感光度の値は、前に使用した対照に対して低い感光度を示した。

#### 実施例 10

発熱を熱的に不足させ、その結果、通常の 198°C（またはニテレングリコールの沸点）の代りに、約 130°C の最大温度を段階 I において達成させた以外は、実施例 1 と同様な顔料製造操作を繰返した。この収率は、実施例 1 に述べた材料および条件を繰返したときの 92%~99% と比較して 46% であつた。実施例 4 に述べた操作および割合

合を使用して、前記の熱的に発熱を不足させた顔料を用いて造った単一層の光受容器装置は、対照の 35 ボルト/秒と比較して 30 ボルト/秒の暗減衰を示し、かつ対照の 21 と比較して 27 の  $E \frac{1}{2} V_{DDP}$ （エルグ/cm<sup>2</sup>）を示した。この試料の感光度は対照よりもかなり低かつた。

#### 実施例 11

三塩化バナジウムを五酸化バナジウムの代りに用いた以外は、前記の顔料製造操作を繰返した。次いで実施例 2 と同様な操作を行つた。

第 2 試料用の顔料を、五酸化バナジウムの代りに三塩化バナジウムを用いて造した。ただし、実施例 1 に述べた如き標準 2 - 精製法を用いた。

第 3 試料用の顔料を、第 2 試料から造り、実施例 1 の段階 III に従つて精製した。

第 4 試料用の顔料を試料 1 の如くにして得た。

第 5 試料用の顔料を、昇華した第 4 試料から造り、実施例 1 の段階 III に従つて 2 回精製した。

第 6 試料用の対照顔料を、全て 3 つの段階において実施例 1 に述べた如く五酸化バナジウムから

造つた。

これらの顔料から、実施例4に述べた操作および割合を使用して、単一層の光受容器装置を造つた。これらの光受容器の電気的性質を、実施例4に述べた方法で試験した。この電気的試験の結果を次表に示した。

表

顔料 試料No	装置 暗減衰(ボルト/秒)	装置感度 $E^{1/2}V_{DDP}$ (エネルギー/cm <sup>2</sup> )
1	20	44
2	20	32
3	25	32
4	20	44
5	20	34
6	25	19

対照試料6と比較して試料1は、半分以下の感光度を示した(44対19)。試料2および3に類しては、実施例1の段階Ⅱおよび段階Ⅲの工程を使用することにより、感光度が約44から約

32に改良されたが、しかし、このように改良された感光度でも、まだ、対照顔料6の装置感度19より非常に劣っていた。

#### 実施例12

実施例2の顔料製造操作を繰返して第1試料用の顔料を造つた。

冷却タンク中の氷水の代りに室温水を使用した以外は、実施例2の顔料製造操作を繰返した。

第3試料用の対照顔料を、実施例1に述べた如く五酸化バナジウムから造つた。

これらの顔料から、実施例4に述べた操作および割合を使用して、単一層の光受容器装置を造つた。これらの光受容器の電気的性質を、実施例4に述べた方法で試験した。この電気的試験の結果を次表に示した。

表

顔料 試料No	装置 暗減衰(ボルト/秒)	装置感度 $E^{1/2}V_{DDP}$ (エネルギー/cm <sup>2</sup> )
1	35	24
2	35	25
3	30	19

これらの結果は、一般に、短縮した顔料製造方法(実施例2)を使用したときは、感光度が減少することを示している。

#### 実施例13

実施例2の顔料製造操作を繰返して第1試料用の顔料を造つた。

第2試料用の対照顔料を、実施例1に述べた如く五酸化バナジウムから造つた。

これらの顔料から、実施例4に述べた操作および割合を使用して、単一層の光受容器装置を造つた。これらの光受容器の電気的性質を、実施例4に述べた方法で試験した。この電気的試験の結果を次表に示した。

表

顔料 試料No	装置 暗減衰(ボルト/秒)	装置感度 $E^{1/2}V_{DDP}$ (エネルギー/cm <sup>2</sup> )
1	35	18
2	30	17

これらの結果は、一般に、短縮した顔料製造方法(実施例2)を使用したときは、感光度の減少は、時々、無意味になる。

#### 実施例14

上塗りされた光受容器ドラムを、3インチの直径を有する清浄なアルミニウム製シリンダー上に、アミンを負荷した輸送層を21型スプレーガン(Model 21 spray gun)(Binks Inc. から市販されている)を用いて噴霧して造つた。この噴霧は、揮発性用媒を用い、入口手段および排気手段を有する層空気流の吹付室が設計されている方法で行つた。また、この吹付室は、モーターで駆動するマンドレスにして、その上に取付けられたアルミニウムシリンダーを有するマンドレルを有してい

た。この吹付室は、温度20℃そして湿度約40%に維持した。

ポリカーボネート樹脂 (Merlon M39N; Mobey Chemical Co. から市販されている) の65% (重量)、およびN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフエニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンの35% (重量) の混合物の4% 固体溶液を含む負荷輸送層を沈着させた。この混合物は、塩化メチレンの60% (容量) と1, 1, 2-トリクロロエタンの40% (容量) を含む溶液に、ポリカーボネート樹脂を溶解させて造った。このポリカーボネート樹脂は、琥珀色の塊の中で前記溶液を、1時間、ペイントを振盪するようにして溶解させ、次いで24時間室温にて放置した。

次いで、得られた溶液を、スプレーガンを用いてアルミニウムシリンダーに適用し、40℃にて20分間、そして160℃にて60分間乾燥した。乾燥はエアオープン中で行った。アルミニウムシリンダー上の被覆は、15ミクロンの厚さを有

し、かつ前記アミンの35% (重量) および前記ポリカーボネート樹脂の65% を含んでいた。

次いで、この輸送層を、パナジル-フタロシアニンの30% (重量) をポリエステル70% (重量) に分散させた写真生成性層 (photogenerating layer) で被覆した。この写真生成性層は、前述のBinks社製Model 21スプレーガンを用いて適用した。

写真生成用組成物は、パナジル-フタロシアニンの30% (重量) とポリエステル (PE-100) Polyester: Goodyear 社から市販されている) の70% (重量) を混合することによつて造った。この混合物を、塩化メチレン溶液と1, 1, 2-トリクロロエチレン溶液の60/40容量比の混合物を含んでいる琥珀色の塊の中に入れた。約3mmの直径を有するスチールショットをこの塊の中に加えた。次いで、この塊の内容物を、ペイントシエカー上で24時間混合した。次いで、スチールショットを濾過によつて除き、充分な溶液を加えてパナジル-フタロシアニンの1% 固体およびポリ

エステルを含む混合物を造った。次いで、この混合物を、Binks社製のスプレーガンを用い、前述の如くにして造ったジアミン負荷輸送層上に噴霧した。

噴霧後、被覆された装置を100℃にて1.25時間エアオープン中で乾燥し、約1ミクロンの乾燥した厚さを有する写真生成性層を生成させた。

次いで、トップの紫外線吸収上塗り層を、負荷輸送層および写真生成性層を含む被覆されたアルミニウムシリンダーを真空室中に置き、写真生成性層上に、セレンウムの98% (重量) と砒素の2% (重量) を含む合金を真空蒸発させることによつて、写真生成性層に適用した。真空室は、モーターで水平に駆動する回転軸、アルミニウムシリンダーより長い長さを有する一列になつた4つのるつぼを有し、シリンダーより12インチ離れて位置していた。これらのるつぼの中には、砒素-セレンウム合金ペレットが入っており、真空室は、マイクロトル (micro torr) より低い圧力に排気した。アルミニウムシリンダーを、輻射加

熱器で加熱しながら約200回転/分の速度で回転させた。砒素-セレンウム合金を、るつぼの夫夫を300℃に加熱することによつて蒸発させた。

冷却後、得られた写真生成性層は、砒素の約2% (重量) とセレンウムの98% (重量) を含んでおり、約1.5ミクロンの厚さであつた。

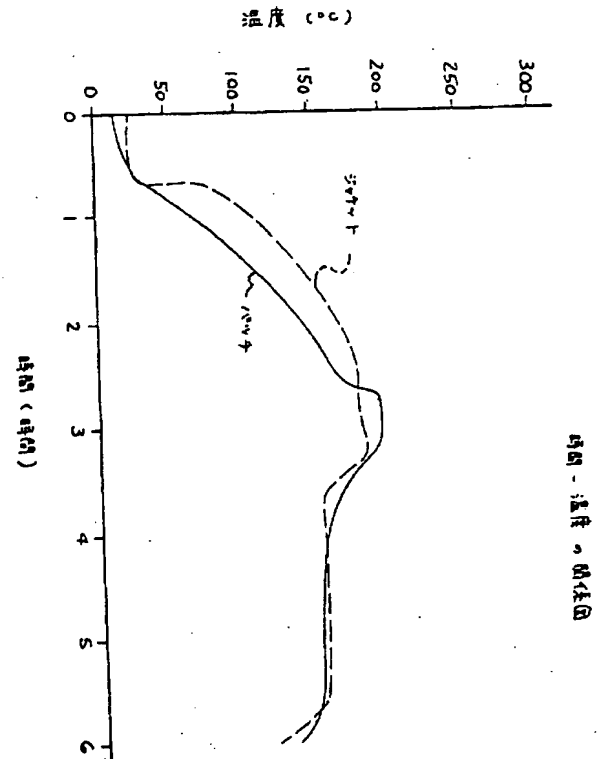
次いで、この装置を、コロトロン (corotron) を用いて約800ボルトに正荷電し、約400nm~800nmの波長を有する光に像形にて露光した。発生器層に本発明の改良された材料を使用する光受容器を試験するための装置として次のものを用いた：サイクリック ゼログラフイック スキャナー (Cyclic Xerographic Scanner)；光受容器表面速度：4インチ/秒；試験したサイクル数 (最大)：100,000サイクル (サイクルアップおよびサイクルダウン仕様、 $V_1 = 800$  ボルトの±100ボルト)；光の強さ：露光  $2 \times 10^{-5}$  ワット/cm<sup>2</sup>、消去 (Erase)： $2 \times 10^{-4}$  ワット/cm<sup>2</sup>；高圧 ( $E^{1/2}$  は全装置のために使用しない)、25エルグ/cm<sup>2</sup>；暗減衰：50ボルト

／秒以下、残留電圧：50ボルト以下。

本発明を、特定の好ましい態様を参照として説明したが、勿論、本発明はこれらに限定されるものではない。当業者は、本発明の精神および本特許請求の範囲の精神に入る種々の変様や態様が可能なことを容易に認識されるであろう。

#### 4. 図面の簡単な説明

図は本発明方法における、時間 - 温度の関係図を示す。



代理人 浅 村 皓

第1頁の続き

⑩Int. Cl. 4

// C 09 C 3/08

識別記号

庁内整理番号

7102-4J

⑩発 明 者

ジョン ダブリュー・ス  
ビーワック

アメリカ合衆国ニューヨーク州ウェブスター。サアフロン  
レーン 773

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**